

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09271919
PUBLICATION DATE : 21-10-97

APPLICATION DATE : 04-04-96
APPLICATION NUMBER : 08082829

APPLICANT : MAZDA MOTOR CORP;

INVENTOR : HIRAHARA SHOJI;

INT.CL. : B22D 17/00 B22D 21/04 C22C 1/02 C22C 1/02 C22C 23/02

TITLE : PRODUCTION OF HEAT RESISTANT MAGNESIUM ALLOY MEMBER, MAGNESIUM ALLOY USED TO IT AND FORMED MEMBER MADE OF MAGNESIUM ALLOY

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a formed product excellent in room temp. and high temp. strength by using a specific composition of magnesium alloy and executing injection forming or semimelting forming.

SOLUTION: This alloy has composition composed, by wt.%, of 2-10% aluminum, 1.0-10% calcium and the balance magnesium with inevitable impurities. Further, $\leq 2\%$ at least one kind of element selected from the group of zinc, manganese, zirconium and silicon and/or $\leq 4\%$ rare earth metals are added, at need. This alloy is formed into metallic grain or pellet and the injection forming is executed at the liquidus temp. or lower of the alloy or the semimelting forming is executed at the liquidus temp. or lower of mixture of the solid phase and the liquid phase. This formed product shows 200MPa 473K tensile strength and 14% elongation percentage, and further, shows 0.1244% strain at the initial stage, and $\leq 0\%$ h min. creep velocity in the condition of 50MPa test load in the tensile creep test at 125°C.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-271919

(43)公開日 平成9年(1997)10月21日

| (51)Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|------------------------------------|-------|--------|---------------|---------|
| B 2 2 D 17/00 | | | B 2 2 D 17/00 | Z |
| | | | | C |
| 21/04 | | | 21/04 | B |
| C 2 2 C 1/02 | 5 0 1 | | C 2 2 C 1/02 | 5 0 1 B |
| | 5 0 3 | | | 5 0 3 L |
| 審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 5 頁) 最終頁に続く | | | | |

(21)出願番号 特願平8-82829

(22)出願日 平成8年(1996)4月4日

(71)出願人 000006183

三井金属鉱業株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号

(71)出願人 000003137

マツダ株式会社

広島県安芸郡府中町新地3番1号

(72)発明者 久保田 耕平

埼玉県上尾市原市1333の2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内

(72)発明者 佐藤 勉

埼玉県上尾市原市1333の2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内

(74)代理人 弁理士 青山 葆 (外2名)

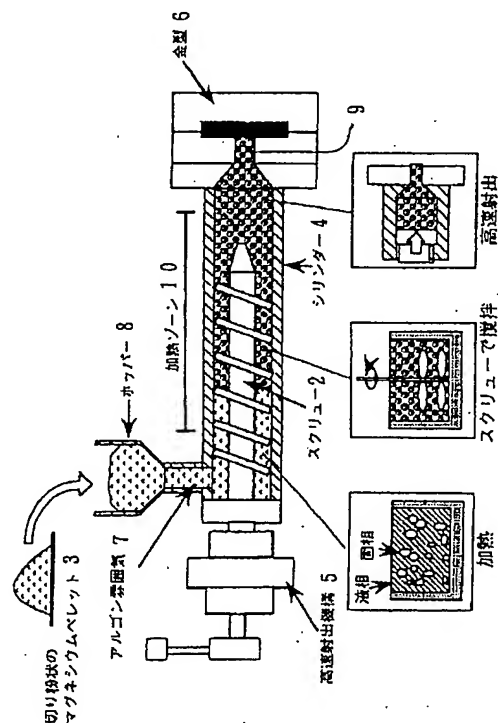
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐熱マグネシウム合金部材の製造方法およびそれに用いるマグネシウム合金、並びにマグネシウム合金成形部材

(57)【要約】

【課題】 耐熱性と室温強度の両方が要求される自動車などのエンジン部品用材料に適したマグネシウム合金のダイキャストに代わる適切な成形方法を提供することにある。

【解決手段】 アルミニウム2～10重量%及びカルシウム1.0～10重量%を含有し、残部がマグネシウムと不可避の不純物からなるマグネシウム合金を略液相線温度またはそれ以下で射出成形する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウム2～10重量%及びカルシウム1.0～10重量%を含有し、残部がマグネシウムと不可避の不純物からなるマグネシウム合金を略液相線温度またはそれ以下で射出成形することを特徴とする耐熱マグネシウム合金部材の製造方法。

【請求項2】 成形方法が固相と液相が混在する液相線以下の温度で射出成形を行う半溶融成形法である請求項1記載の耐熱マグネシウム合金部材の製造方法。

【請求項3】 半溶融成形を行う際、半溶融状態時の固相率が25%以下である請求項2記載の耐熱マグネシウム合金の製造方法。

【請求項4】 マグネシウム合金が更に亜鉛、マンガン、ジルコニウム、及びケイ素からなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を2重量%以下、及び/又は希土類元素4重量%以下を含有する請求項1ないし3のいずれかに記載の耐熱マグネシウム合金の製造方法。

【請求項5】 マグネシウム合金が金属粒またはペレット形態である請求項1ないし4のいずれかに記載の耐熱マグネシウム合金の製造方法。

【請求項6】 アルミニウム2～10重量%及びカルシウム1.0～10重量%を含有し、残部がマグネシウムと不可避の不純物からなる半溶融成形用または射出成形用マグネシウム合金。

【請求項7】 マグネシウム合金が更に亜鉛、マンガン、ジルコニウム、及びケイ素からなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を2重量%以下、及び/又は希土類元素4重量%以下を含有する請求項6記載の半溶融成形用または射出成形用マグネシウム合金。

【請求項8】 マグネシウム合金が金属粒またはペレット形態である請求項6または7記載の半溶融成形用または射出成形用マグネシウム合金。

【請求項9】 請求項1ないし5のいずれかに記載の方法で製造されたマグネシウム合金成形部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は室温及び高温強度に優れたマグネシウム合金部材の製造方法およびそれに用いるマグネシウム合金、並びにマグネシウム合金成形部材に関し、より詳しくは自動車エンジン部品などの軽量化において要請されている473°K程度までの高温でも十分な強度を有するマグネシウム合金の射出成形に関する。

【0002】

【従来の技術】近年地球環境保全の意識の高まりから、自動車の燃費向上の要請が強まり、自動車用軽量材料の開発が強く求められるようになってきた。マグネシウム合金は現在実用化されている金属材料の中でも最も低密度であり、今後の自動車用軽量材として強く期待されている。現在最も一般的に用いられているマグネシウム合

金はMg-Al-Zn-Mn系合金（例えばAZ91合金=Mg-9Al-1Zn-0.2Mn）であり、自動車軽量化にあたって先ずこの合金が検討されてきた。しかしながら、この種合金は約393°K以上で強度が低下し、自動車エンジン部品の中でも耐熱性が要求される用途には適さないとして、新たにMg-Al-Ca-Mn系合金（特開平6-25790号）が提案されている。ここでは、特にCa/Alの比を0.7以上にするとマグネシウム合金中に晶出する析出物の組織形態が変化し、Mg-Ca化合物が晶出して優れた高温強度特性を示すようになるとしている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、新たに提案された、AC合金は従来汎用されてきたダイキャストにおいて熱間割れが発生しやすく、溶湯温度が高いと金型への焼付きが発生しやすいなどの課題を残している。本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑み、耐熱性と室温強度の両方が要求される自動車などのエンジン部品用材料に適したマグネシウム合金のダイキャストに代わる適切な成形方法を提供することを主たる目的とする。また、本発明の他の目的は上記成形方法に適するマグネシウム合金組成および上記成形方法で製造された耐熱性と室温強度の両方に優れたマグネシウム合金部材を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の課題を解決するために種々検討を重ねた結果、大量生産性に優れた、射出成形法を採用してもダイキャスト法より低温の液相線以下の温度で実施すると、上記Ca/Alの比と無関係にマグネシウム合金組成を設定しても、上記Ca/Alの比を0.7以上に設定したAC合金のダイキャストにより製造される場合に匹敵する耐熱性と室温強度を備える成形部材が得られるとともに、上記の熱間割れや金型への焼付きの傾向が大幅に軽減することを見出した。したがって、本発明は、アルミニウム2～10重量%及びカルシウム1.0～10重量%を含有し、残部がマグネシウムと不可避の不純物からなるマグネシウム合金を略液相線またはそれ以下で射出成形することを特徴とする耐熱マグネシウム合金部材の製造方法を提供するものである。

【0005】ダイキャストは一般的に溶湯温度上30～50℃の溶湯温度で金型中に射出するのに対し、本発明の射出成形では略液相線またはそれ以下の温度で射出するため、少なくとも射出温度は30～50℃以上低下することになる。

【0006】特に略液相線の射出温度で成形する射出成形（以下単に射出成形という）と異なり、液相線以下の固相と液相が混在する状態で射出成形を行う半溶融成形（以下単に半溶融成形）を採用するのが好ましい。そもそも半溶融からの凝固であるので凝固応力が小さくなる

ことからこの方法を使用することにより熱間割れの発生を抑制することができると思われる。

【0007】特に、これらの効果は半溶融成形法において固相率25%以下において顕著である。したがって、この半溶融成形を行う際、半溶融状態時の固相率が25%以下であるのが好ましい。一般に固相率が高いほど焼付きも凝固応力も有利と思われるが、本発明方法では固相率が高いと流動性が低下するため、充填性の低下や湯境いの発生が起こり易く、健全な成形部材を得ることが困難となる。また、固相率25%以下において成形部材の強度も向上する傾向にある。

【0008】本発明においては、上記半溶融成形法および射出成形法を汎用のAZ合金ではなく、以下の耐熱マグネシウム合金に適用することでダイキャスト法では得られない効果を達成することができる。こうした合金と成形法の組み合わせによる効果は従来知見されなかったのは、両者の有機的結合によりダイキャストでは得られなかった結晶組織が得られた結果と思われる。一般に、マグネシウム合金ではマグネシウムに固溶し、時効硬化性を示し、合金の機械的性質を高めるためにアルミニウム2~10重量%を添加する。2重量%未満では添加効果が十分でなく、他方10重量%を越えると、その添加効果が飽和する一方、添加量の増加に伴い、合金の伸びが低下するからである。本発明方法では、更にカルシウム1.0~10重量%を含有させるものに適用される。カルシウムの添加はマグネシウムへのアルミニウムの添加に伴い、低下する傾向にある高温強度を増強するためである。1.0重量%未満では添加効果が不十分で、他方10重量%を越えると、添加効果が飽和するからである。

【0009】上記マグネシウム合金が更に亜鉛、マンガ、ジルコニウム、及びケイ素からなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を2重量%以下、及び/又は希土類元素（例えば、イットリウム、ネオジウム、ランタン、セリウム、ミッシュメタル）4重量%以下を含有してもよい。これらはその上限以下で上記マグネシウム合金の強度または高温強度を有効に向上させるものであり、本発明方法を適用する場合も同様であることを確認した。

【0010】上記マグネシウム合金を本発明方法により射出成形するにあたっては金属粒またはペレット形態とすることが必要である。したがって、平均3mm径以上の金属粒またはペレットが用いられるが、切削等により加工歪みを付与しておく、成形後の合金組成を微細化し、強度向上に役立つ。その加工法としては切削加工がコスト的に有利である。

【0011】

【発明の実施の形態】図1に本発明に係る半溶融成形法及び射出成形法に用いられる成形機1の全体構成を示す。本発明の成形方法では、図中のホッパー8に機械の

切削等の方法で作製されたマグネシウム合金金属粒またはペレット（径3mm以上）の原料3を投入する。原料3はホッパー8からアルゴン雰囲気（図示せず）の通入口7を通してシリンダ4内に供給される。このシリンダ4内ではスクリー2によって原料3は前方に送られながら、加熱される。この加熱ゾーンを10で示す。加熱温度が略液相線ではマグネシウム合金原料3は溶融状態となるが、液相線以下の温度では図示したように固相と液相が混在した半溶融状態となる。また、半溶融状態にあるマグネシウム合金はスクリーの回転攪拌により、図示のようにその剪断力が固相を細かく分断する。ここで、後方の高速射出機構5でスクリー2を前方に押し出すと、半溶融状態で細かく固相が細断された溶湯が図示のようにノズル9より高速射出され、金型6内に充填されることになる。ここで、凝固まで金型内を加圧保持し、凝固後型を開き成形製品を取り出す。

【0012】実施例1~15及び比較例

低周波炉に鉄ルツボを設置し、SF₆ガス1%（残はドライエア）を溶湯表面に流動させながら実施例および比較例の成分の合金を溶製した。これらの合金を板状に製造し、フライス加工にて3~5mm径のペレットを製造し、これらを原料として上記成形機を用いて、半溶融成形及び射出成形を行った。半溶融成形及び射出成形は型締め力450tのマシンを用い、その条件は共に射出速度は金型ゲート部において50m/s、射出圧力約700kg/cm²であり、ノズル部の合金の温度を表1の各温度に設定した。射出成形の場合はこの合金の温度を融点直上に設定し、他は半溶融成形法と同じとした。以上の成形条件にて、引張試験片（JIS4号試験片）を作成した。また、成形時の熱間割れと金型への焼付きの頻度を観察した。成形数は150~500個であった。また、型締め力50tのホットチャンバーダイキャストにて同様の試験を実施した。この時の条件は溶湯温度はいずれも650℃で金型温度200℃、射出圧力160kgf/cm²、プランジャー速度1.5m/秒、金型時間（DT）2~3秒である。なお、引張試験の条件はインストロン引張試験機によりクロスヘッド速度10mm/分、測定温度25℃及び200℃で破断強度と破断伸びを測定した。

【0013】表1に各種成形法と合金毎の強度・成形性を示すが比較例4~6より、AZ91D相当の合金ではダイキャストと比較して本発明の半溶融射出成形法を適用してもは伸びなどが若干改善されるが、製品レベルで見ると材料特性上大きな差は認められない。また、ダイキャストにおいても焼付き、熱間割れなどの問題は発生しない。すなわち、溶融炉は必要としない、消費エネルギーが少ないなどの製法上のメリットを享受できるのみである。他方、比較例1~2及び実施例1~15より、Caを含むマグネシウム合金では本発明方法を適用すると、材料特性の改善の効果も大きいだけでなく、熱間

割れの発生の有無や焼付き頻度においても大きな差がある。すなわち、本発明方法では半溶融成形法や射出成形法を採用することで、ダイキャスト成形での問題点であ

る熱間割れや焼付きが解決できることがわかる。

【表1】

| | Al (重量%) | Ca (重量%) | Mn (重量%) | その他 (重量%) | 298K | | 473K | | 焼付き頻度 | 熱間割れ | 成形法 | 浴湯温度 |
|-------|-------------|-------------|-------------|--------------|---------------|-----|---------------|-----|--------|-------|--------|------|
| | | | | | 引張強度 (MPa) | 伸び% | 引張強度 (MPa) | 伸び% | | | | |
| 実施例1 | 3.0 | 3.0 | 0.2 | -- | 260 | 8 | 200 | 14 | 0/175 | なし | 半溶融 | 580℃ |
| 実施例2 | 3.0 | 1.0 | 0.2 | -- | 220 | 8 | 165 | 18 | 0/150 | なし | 半溶融 | 580℃ |
| 実施例3 | 3.0 | 5.0 | 0.2 | -- | 255 | 6 | 220 | 10 | 0/170 | なし | 射出成形 | 600℃ |
| 実施例4 | 4.0 | 5.0 | 0.2 | -- | 280 | 7 | 230 | 10 | 0/175 | なし | 射出成形 | 600℃ |
| 実施例5 | 4.0 | 1.0 | 0.2 | Mm1.0 | 240 | 8 | 200 | 13 | 0/162 | なし | 半溶融 | 580℃ |
| 実施例6 | 5.0 | 1.0 | 0.2 | Mm2.0 | 280 | 6 | 220 | 10 | 0/175 | なし | 半溶融 | 560℃ |
| 実施例7 | 5.0 | 7.0 | 0.2 | -- | 260 | 5 | 240 | 8 | 1/163 | なし | 半溶融 | 560℃ |
| 実施例8 | 6.0 | 1.0 | 0.2 | -- | 270 | 8 | 180 | 12 | 0/183 | なし | 射出成形 | 600℃ |
| 実施例9 | 6.0 | 5.0 | 0.2 | Zn0.7 | 280 | 7 | 220 | 12 | 0/162 | なし | 半溶融 | 550℃ |
| 実施例10 | 9.0 | 1.0 | 0.2 | Zn0.7 | 280 | 8 | 180 | 15 | 0/200 | なし | 半溶融 | 550℃ |
| 実施例11 | 9.0 | 7.0 | 0.2 | -- | 300 | 3 | 200 | 6 | 2/224 | なし | 半溶融 | 550℃ |
| 実施例12 | 6.0 | 7.0 | 0.2 | -- | 300 | 6 | 240 | 8 | 1/253 | なし | 半溶融 | 580℃ |
| 実施例13 | 6.0 | 3.0 | -- | Zr0.5 | 280 | 7 | 200 | 10 | 0/158 | なし | 射出成形 | 600℃ |
| 実施例14 | 6.0 | 3.0 | 0.2 | Si1.0 | 270 | 6 | 200 | 10 | 0/237 | なし | 半溶融 | 600℃ |
| 実施例15 | 6.0 | 1.5 | 0.2 | Mm1.5 | 290 | 8 | 190 | 14 | 0/270 | なし | 半溶融 | 580℃ |
| 比較例1 | 3.0 | 3.0 | 0.2 | -- | 250 | 4 | 180 | 8 | 12/201 | スプール部 | ダイキャスト | 650℃ |
| 比較例2 | 6.0 | 3.0 | 0.2 | -- | 260 | 3 | 130 | 7 | 13/325 | スプール部 | ダイキャスト | 650℃ |
| 比較例3 | 3.0 | 3.0 | 0.2 | -- | 120 | 3 | 100 | 10 | -- | -- | 金型重力鋳造 | 680℃ |
| 比較例4 | 9.0 | -- | 0.2 | Zn0.8 | 270 | 5 | 115 | 19 | 0/180 | なし | ダイキャスト | 650℃ |
| 比較例5 | 9.0 | -- | 0.2 | Zn0.8 | 270 | 7 | 120 | 20 | 0/175 | なし | 半溶融 | 550℃ |
| 比較例6 | 9.0 | -- | 0.2 | Zn0.8 | 180 | 6 | 90 | 20 | -- | -- | 金型重力鋳造 | 680℃ |
| 比較例7 | 4.0 | -- | 0.2 | Si1.0 | 220 | 8 | 145 | 12 | 0/183 | なし | 射出成形 | 600℃ |

【0014】表2は実施例のマグネシウム合金は本発明方法で成形すると、高温強度のみならずクリープ特性（JIS Z 2271に基づく引張クリープ試験方法による）にも優れることを示している。比較例8のAS41は規格化された耐熱合金であるが、比較例5のAZ

91Dを含めて実施例1のマグネシウム合金より劣る。これが従来自動車のエンジン部品などにマグネシウム合金が適用されなかった理由のひとつである。

【表2】

| 合金名 | 試験温度 | 試験荷重30MPa | | 試験荷重50MPa | |
|-------|------|-----------|----------------------|-----------|----------------------|
| | | 初期歪み% | 最小クリープ速度%/h | 初期歪み% | 最小クリープ速度%/h |
| 実施例1 | 125℃ | 0.0683 | ≒0 | 0.1244 | ≒0 |
| AC33 | 150℃ | 0.0707 | 9.2×10^{-5} | 0.1293 | 1.9×10^{-4} |
| 比較例5 | 125℃ | 0.0780 | 1.9×10^{-3} | 0.1268 | 7.6×10^{-3} |
| AZ91D | 150℃ | 0.0780 | 6.3×10^{-3} | 0.1537 | 8.2×10^{-2} |
| 比較例8 | 125℃ | 0.0735 | 2.3×10^{-4} | 0.1255 | 9.3×10^{-4} |
| AS41 | 150℃ | 0.0752 | 7.4×10^{-4} | 0.1355 | 5.2×10^{-3} |

【0015】表3は、半溶融成形法での固相率の影響及び成形部材の組織の平均粒径の影響を示す。半溶融成形法での固相率は低い程成形部材の組織の平均粒径が小さ

く、密度が高くなる、即ち強度が向上することが分かる。

【表3】

| | Al (重量%) | Ca (重量%) | Mn (重量%) | 固相率 (%) | 密度 (g/cm ³) |
|-------|-------------|-------------|-------------|------------|----------------------------|
| 実施例1 | 3 | 3 | 0.2 | 15 | 1.74 |
| 比較例9 | 3 | 3 | 0.2 | 26 | 1.67 |
| 比較例10 | 3 | 3 | 0.2 | 30 | 1.66 |

【0016】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明に

よれば、Mg-Al-Ca系耐熱マグネシウム合金を略液相線またはそれ以下の温度で半溶融成形または射出成

形することにより、従来ダイキャスト法での熱間割れや金型への焼付きの課題を解決しつつ、従来法と同等またはそれ以上の常温および高温強度並びに伸びを保持することができる。したがって、軽量かつ耐熱性が要求される自動車などのエンジン部品のマグネシウム合金での製造を可能にした。

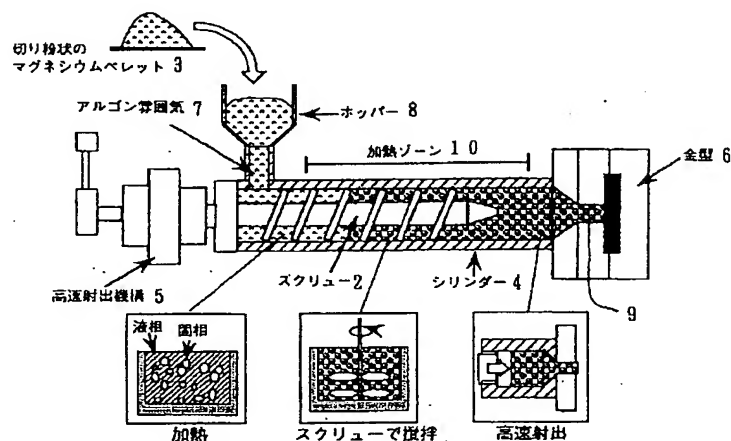
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る半熔融成形法及び射出成形法に用いられる成形機の構成を示す概要図。

【符号の説明】

- 1…射出成形機
- 2…スクリュー
- 3…原料ペレット
- 4…シリンダー
- 5…高速射出機構
- 6…金型
- 7…シリンダーへの材料通路
- 8…ホッパー
- 9…ノズル
- 10…加熱ゾーン

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶
C 2 2 C 23/02

識別記号 庁内整理番号

F I
C 2 2 C 23/02

技術表示箇所

(72)発明者 星谷 光治
埼玉県上尾市原市1333の2 三井金属鉱業
株式会社総合研究所内
(72)発明者 坂本 和夫
広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ
株式会社内

(72)発明者 山本 幸男
広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ
株式会社内
(72)発明者 坂手 宣夫
広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ
株式会社内
(72)発明者 平原 庄司
広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ
株式会社内